

디젤 자열개질기 내 탄소침적에 관한 연구

윤 상호¹⁾, 강 인용²⁾, 배 중면³⁾

Study on carbon deposition in diesel autothermal reformer

Sangho Yoon, Inyong Kang, Joongmyeon Bae

Key words : Diesel(디젤), Autothermal reforming(자열개질), Ethylene(에틸렌), Carbon deposition (탄소침적)

Abstract : Diesel autothermal reforming(ATR) is an effective method for hydrogen production. But, diesel ATR has several problems such as the sulfur poisoning of catalyst and carbon deposition during reforming reactor. Especially, carbon deposition is a severe problem, which causes rapid performance degradation, in the reforming reaction. Ethylene among the reformat gas is a carbon precursor. Effective decomposition of ethylene is an important issue. In this paper, we investigated the carbon deposition from ethylene in the reforming reaction for proper reaction condition of diesel ATR. We achieved relatively high performance of diesel ATR under $H_2O/C=0.8$, $O_2/C=3$ condition that was based on the experiment of ethylene reforming reaction.

1. 서론

탄화수소를 이용한 연료 개질법은 수소를 수득할 수 있는 현실적인 대안이다. 특히, 높은 수소 밀도와 충분한 사회 인프라가 구축되어 있는 디젤(diesel)을 이용한 개질 방법은 적용이 용이하다. 하지만, 디젤이 가지고 있는 특성으로 인해 디젤 개질 반응 중에는 디젤에 미량 포함된 황에 의한 촉매 피독 현상, 디젤 개질 반응 중 생성되는 탄소침적 현상 및 액체 상태인 디젤과 가스 상태인 수증기와 공기와의 혼합 문제와 같은 여러 문제점들이 나타난다.⁽¹⁾ 특히 디젤 개질 반응 중 발생하는 탄소침적(carbon deposition)은 급격한 개질 성능 저감 현상을 유발한다.⁽²⁾ 이 같은 상황에서 탄소침적을 줄여줄 수 있는 수증기와 산소 모두가 반응물로 공급되는 자열개질은 디젤 개질에 있어 효과적인 방법이라 말할 수 있다. 하지만, 여전히 디젤 자열개질 운전 시 발생하는 탄소침적 현상은 개질 성능을 저감시키는 큰 요인이다. 탄소침적 현상은 주로 방향족 성분들과 불포화 탄화수소 성분들에 의해 발생된다고 여러 문헌에서 보고된 바 있다.^{(3),(4)} 특히 불포화 탄화수소인 에틸렌(ethylene)은 탄소 전구체(precursor)로 잘 알려져 있다.⁽⁴⁾

본 연구에서는 디젤 자열개질 운전 중 생성되는 에틸렌의 반응 특성 파악을 바탕으로 탄소 침적이 최소화 될 수 있는 디젤 자열개질 반응 조건 선정을 하였으며, 다른 반응 조건들과 개질 성능을 비교해 보았다.

2. 실험

2.1 디젤 및 에틸렌 개질 반응기

디젤 및 에틸렌 개질 특성 파악을 위해 Fig. 1 과 같이 반응기를 설치하였다. 본 실험에서 사용된 반응기는 스테인리스 스틸 관에 촉매를 채워 구성하였으며 반응물인 공기, 물, 연료(디젤, 에틸

- 1) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
기계공학전공박사과정
E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3281 Fax : (042) 869-8203
- 2) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
기계공학전공 석사과정
E-mail : Joonguen@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042) 869-8203
- 3) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
기계공학전공 교수
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042) 869-3210

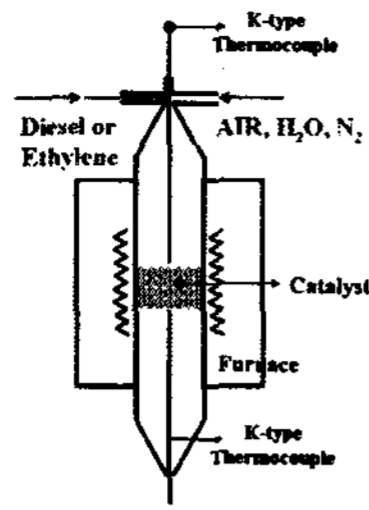


Fig. 1 Schematic of reforming reactor in furnace

렌)은 전기로(furnace) 내에 위치한 반응기 속으로 균일한 양으로 공급 하였다. 공급되는 액체 반응물들(H₂O, diesel)은 HPLC 펌프(MOLEH Co. Ltd)를 이용해 그 유량을 조절하였다. 물은 탈이온수(>15MΩ)를 사용하였으며, 기화기를 통해 모두 증기 상태로 전환한 후 전달가스인 질소와 함께 반응기 내로 공급되었다. 가스 반응물들(air, N₂, C₂H₄)은 MFC (MKS Co. Ltd)를 이용하여 그 유량을 제어하였다. 생성물들은 제습제를 통한 물 제거 후 Agilent 사의 6890 GC(Gas Chromatograph)를 통해 분석하였다.

촉매는 이미 선행되어진 연구에서 '디젤' 개질에 있어 좋은 성능을 보인 NECS-1 촉매를 이용하였으며,⁽⁵⁾ 디젤은 대항 연료(synthetic diesel)와 상용디젤(GS caltex, Korea)을 이용하였다. 실험에 사용된 개질 효율과 연료 전환율은 식 (1), (2)와 같이 정의 하였다.

$$\text{연료 전환율(fuel conversion(\%))} = \frac{X_k^0 - X_k}{X_k^0} \times 100 \quad (X: \text{mole}, k: \text{species}). \quad (1)$$

$$\text{개질 효율(reforming efficiency(\%))} = \frac{(\text{LHV of } H_2 + CO)}{(\text{LHV of Diesel})} \times 100. \quad (2)$$

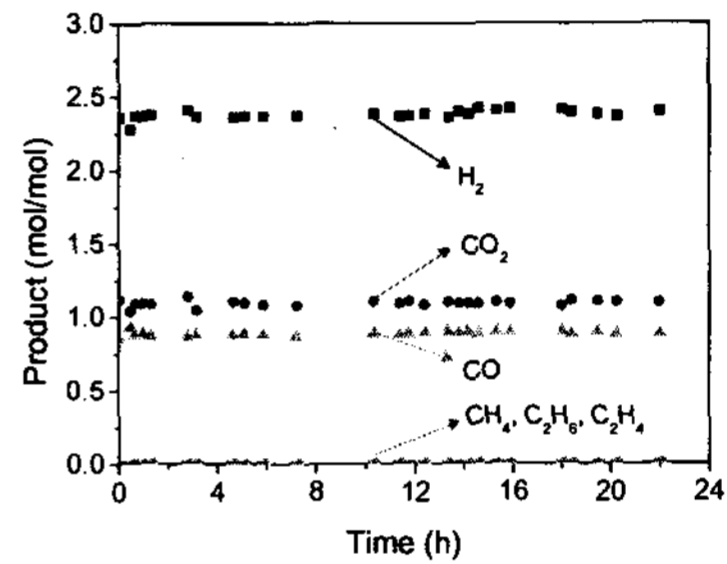
2.2 TPO 분석

에틸렌 개질 반응 특성 파악 후 각 개질 반응 후 발생된 탄소침적 양 비교를 위해 TPO (temperature programmed oxidation) 분석을 수행하였다. 분석법은 반응기 내에 26.6% O₂/N₂를 18℃에서 900℃까지 분 당 10℃로 승온하는 상황에서 공급 하였다. FT-IR (FTPA2000, CIC Photonics, Inc)을 이용하여 각 반응기의 CO 농도를 분석 하였다.

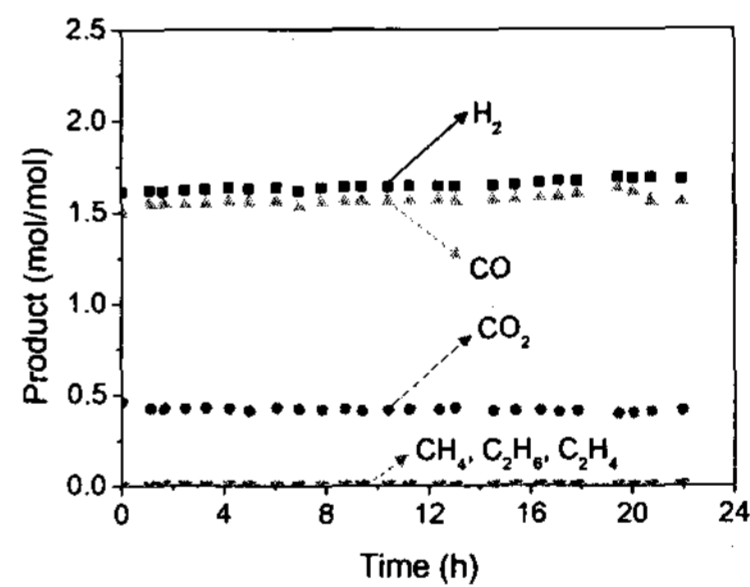
3. 결과 및 토론

3.1 에틸렌 반응 특성 및 TPO 분석

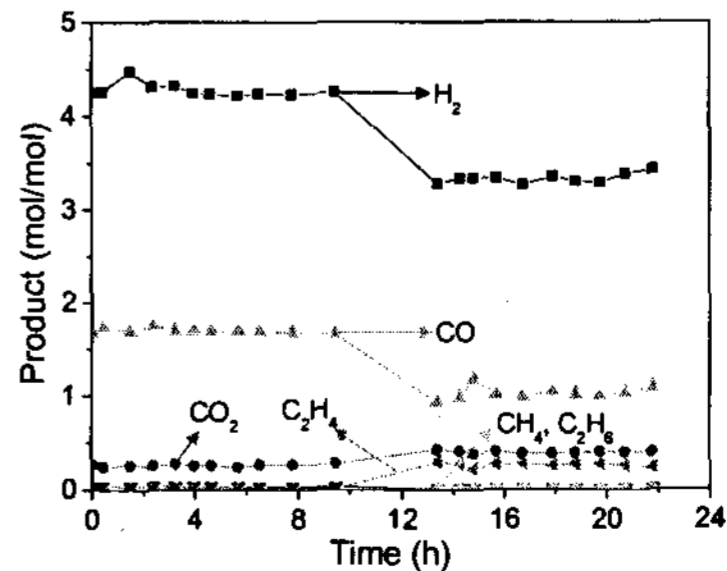
탄소 전구체인 에틸렌의 반응 특성을 파악하기 위해 ATR, POX, SR 조건으로 22시간 동안 반응기를 운전하였다. 각 조건들에 대해 촉매 2 ml, GHSV=12,500/h인 조건에서 실험을 수행하였다. 시간에 따른 생성물 조성 분포는 Fig. 2와 같다. ATR(O₂/C=0.7, H₂O/C=1.25), POX(O₂/C=0.7) 및 SR 조건(H₂O/C=3)에서는 22시간 동안 성능 저감 현상을 살펴볼 수 없었다. 하지만, SR 조건(H₂O/C=1.25)에서는 반응기 운전 시간이 12시간이 지나가면서 개질 성능 저감 현상이 나타나고 있



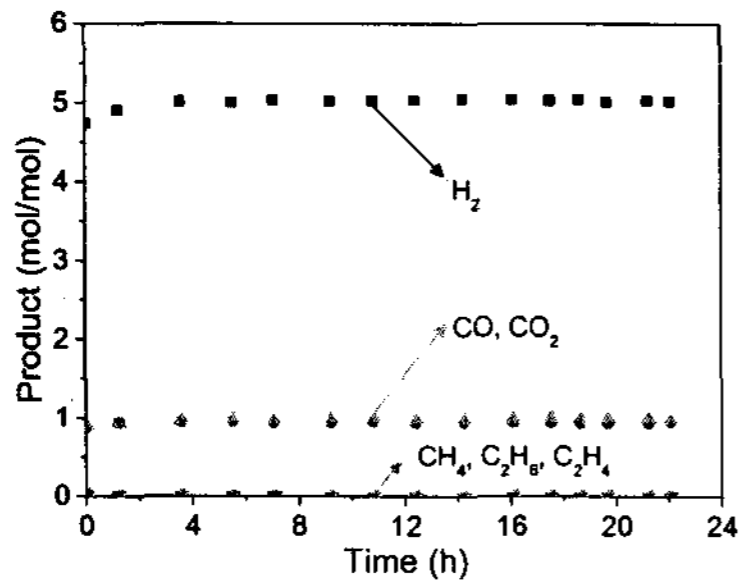
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2 Product distribution vs. operating time of case II (a) ATR, (b) POX, (c) SR(H₂O/C=1.25) and (d) SR(H₂O/C=1.25)

음을 확인할 수 있다. 이러한 결과들은 에틸렌 반응 중 촉매 활성도의 저감 때문이라 판단하였다. 촉매 활성도 저감 현상은 반응기 내 탄소침적 때문이라는 판단 하에 조건에 따른 각 반응기 내 탄소침적 양을 비교하기 위해 TPO 분석을 이행하였다. Fig. 3은 각 반응기의 TPO 분석에 의해 발생된 생성물들 중 CO 농도들이다. 반응기 중 SR 조건(H₂O/C = 1.25)에서 가장 많은 CO가 발생되었음을 확인할 수 있다. 또한 TPO 분석을 바탕으로 반응기 내 탄소침적 양이 SR(H₂O/C=1.25) > SR(H₂O/C=3) > POX > ATR 순임을 알 수 있다.

이와 같은 결과들은 에틸렌에 의한 탄소침적 현상을 설명해 주며, 에틸렌 개질 반응에 있어 반응물로 공급되는 물의 양이 충분치 않을 경우에는 효과적인 에틸렌 분해가 이루어 지지 않아 탄소침적 현상이 발생하는 것을 알 수 있다. 비록, 본 실험에서 SR 조건(H₂O/C = 3) 반응의 개질 성능 저감 현상이 발생하지는 않았지만, TPO 결과에 따라 예상할 시, 개질 운전 시간이 일정 시간

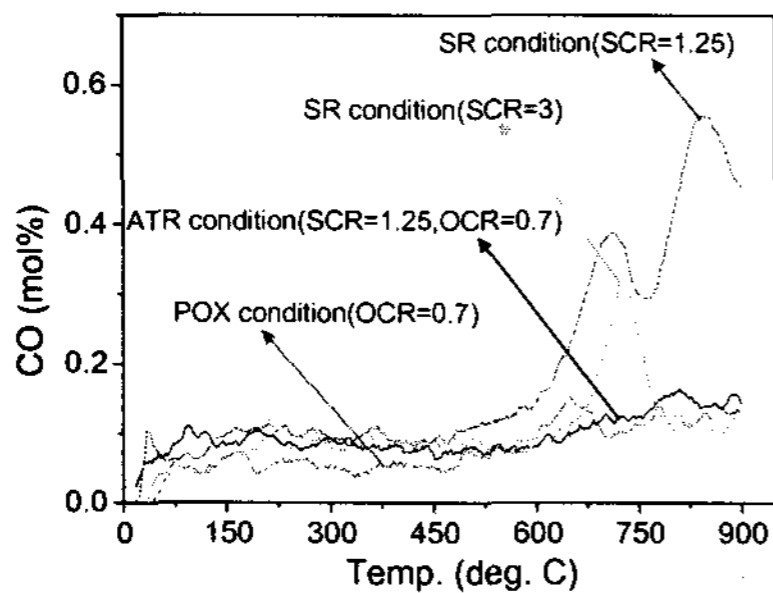


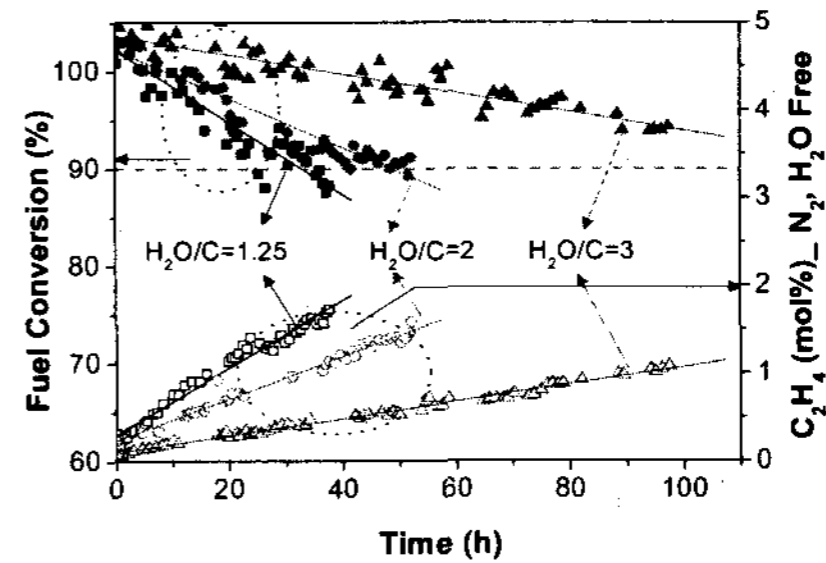
Fig. 3 Detected carbons by TPO after C₂H₄ reaction with different operating conditions

이 더 지났을 경우에는 탄소침적에 의한 개질 성능 저감 현상이 발생할 것이라고 예상할 수 있다.

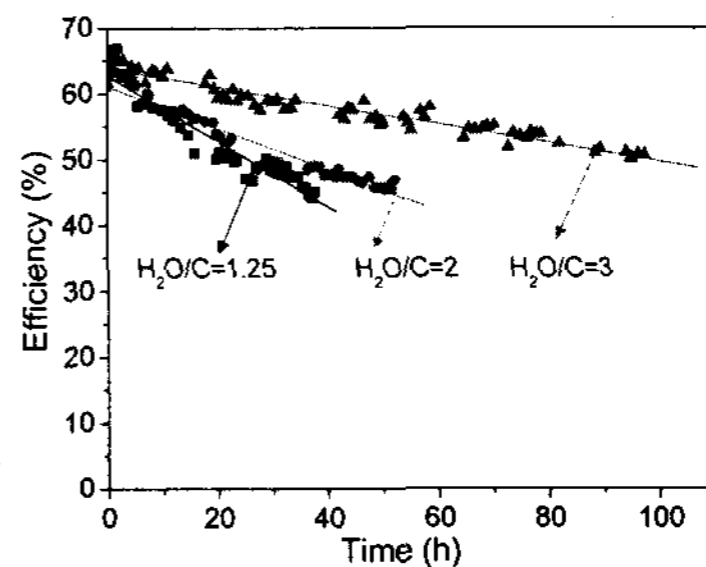
이와 같은 결과를 토대로 에틸렌 분해 반응에 의해 반응기 내 탄소침적 현상이 발생함을 알 수 있었으며, 반응물들 중 수증기 양이 늘어남에 따라 탄소침적 현상을 저감시킬 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 수증기에 비해 산소가 탄소침적 저감에 더 효과적이라는 것도 알 수 있었다.

3.2 디젤 자열개질 반응 조건에 따른 특성 비교

디젤 자열개질 반응 조건 선정에 있어 수증기 양이 많을 시 에틸렌에 의한 탄소침적 현상을 줄여줄 수 있다는 에틸렌 반응 실험 결과를 바탕으로, 디젤 자열개질 반응 조건을 촉매 1 ml을 기준으로 GHSV =12,500/h, O₂/C = 0.7에 H₂O/C를 1.25, 2, 3으로 증가시키며 운전 시간에 따른 개질 성능을 비교해 보았다. 결과는 Fig. 4와 같으며, 수증기 양이 증가함에 따라 생성물들 중 에틸렌 생성량이 감소되고 있다. 그에 따라 연료 전환율과 개질 효율의 저감 현상이 줄어들고 있다. 즉,

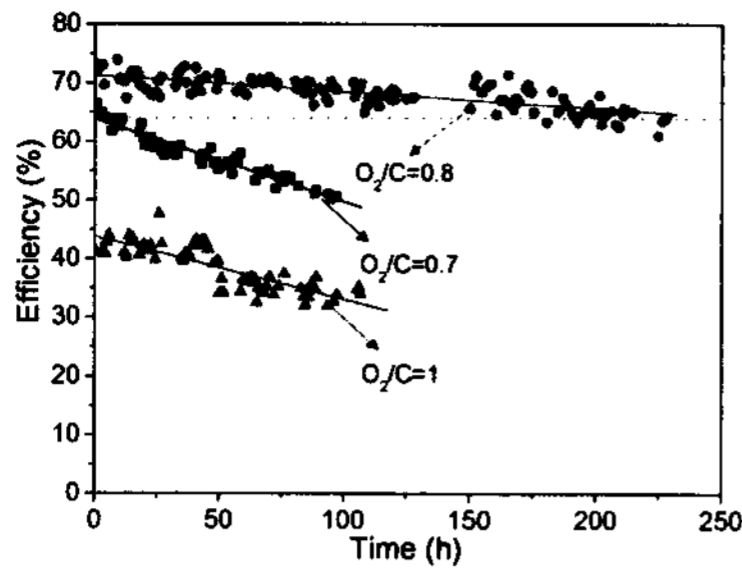


(a)

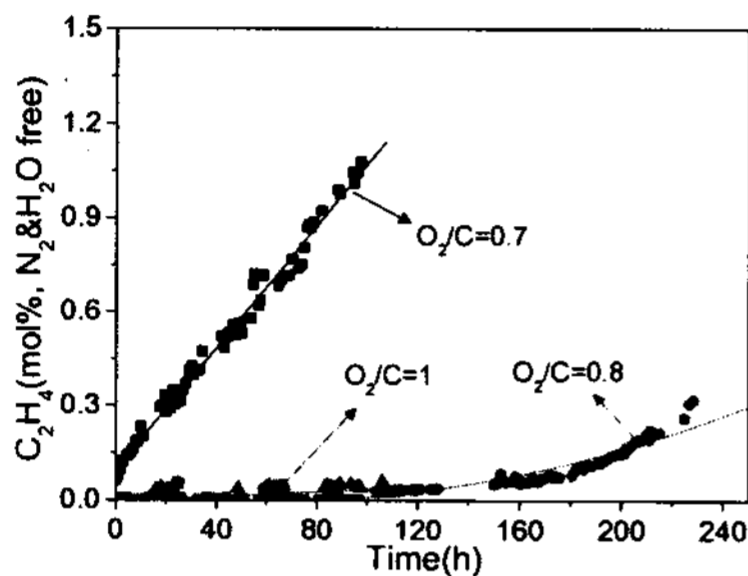


(b)

Fig. 4 (a) Fuel conversion & C₂H₄ distribution vs. operating time (b) Efficiency vs. operating time during synthetic diesel ATR



(a)



(b)

Fig. 5 (a) Reforming efficiency vs. operating time (b) C_2H_4 distribution vs. operating time during diesel ATR

에틸렌 분해가 효과적으로 이루어져 반응기 내 탄소침적 현상이 줄어들었으며, 그에 따라 개질 성능이 보장된 것이다.

다음으로 산소 양 증가에 따른 개질 성능 비교를 위해 촉매 1 ml을 기준으로 GHSV=12,500/h, $H_2O/C=3$ 에 O_2/C 를 0.7, 0.8, 1로 변화시켜 보았다. 결과는 Fig. 5와 같으며 산소 양이 증가함에 따라 생성물들 중 에틸렌 양이 줄어들고 있는 것을 살펴볼 수 있다. 하지만 개질 효율의 경우에는 $O_2/C=0.8$ 일 때 가장 높았으며, 오히려 $O_2/C=1$ 인 경우에는 저감되었다. 이는 산소 양 증가에 따라 디젤의 완전 산화 반응에 따라 생성 가스들 중 수소 생성량이 저감되었기 때문이다. 이 같은 결과들을 종합해 볼 때 에틸렌 생성량과 개질 성능 저감비는 밀접한 관계가 있다. 이는 에틸렌에 의한 탄소침적 현상은 디젤 자열개질 성능에 크게 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

디젤 자열개질 성능 보장을 위해서는 탄소침적을 최소화해야 하며, 그를 위해서는 탄소침적 현상의 주된 원인이 되는 에틸렌의 생성량을 줄여야 한다. 효과적인 에틸렌 분해를 위해서는 반

응물들의 조건 선정이 중요하다. 특히, 수증기 양이 증가함에 따라 에틸렌에 의한 탄소침적 현상이 저감됨을 확인할 수 있었으며, 디젤 자열개질에서도 수증기 양 증가에 따라 에틸렌 생성량 저감과 함께 개질 성능 향상을 이끌어낼 수 있었다. 또한, 산소 양 증가에 따라서도 에틸렌 생성량의 저감이 가능했다. 하지만, 수증기와 달리 산소의 경우 그 양이 일정 이상이 될 시에는 디젤과의 완전 산화 반응에 의해 오히려 개질 효율의 저감 현상이 발생한다. 본 연구에서는 디젤 자열개질 반응 조건을 $H_2O/C=3$, $O_2/C=0.8$ 로 하였을 때, 에틸렌 생성량을 줄일 수 있었다. 동시에 다른 반응 조건들에 비해 높은 개질 효율을 얻을 수 있었다.

후 기

이 연구는 산업자원부 지원의 “5kWe 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제 및 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발” 과제의 일부로 수행되었습니다. 또한 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Praveen K. Cheekatamarla, Willim j. Thomson, 2005, “Poisoning effect of thiophene on the catalytic activity of molybdenum carbide during tri-methyl pentane reforming for hydrogen generation,” Applied Catalysis A: General, Vol. 287, pp. 176-182.
- [2] Inyong Kang, Sangho Yoon and Joongmyeon Bae, 2006, “Experimental Study on Self-sustaining Diesel Autothermal Reactor,” Proceeding of the KSAE 2006 Fall Annual Meeting, Vol. I, pp. 441.
- [3] Finn Joensen and Jens R. Rostrup-Nielsen, 2002, “Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cell,” Journal of Power Sources, Vol. 105, pp. 195-201.
- [4] Jens R. Rostrup-Nielsen, Thomas S. Christensen and Ib Dybkjaer, 1998, “Steam reforming of liquid hydrocarbons,” Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 113, pp. 81-95.
- [5] Inyong Kang, Sangho Yoon, Junghyun Kim and Joongmyeon Bae, 2006, “High Performance of Ceria-supported Metal(M1) for Diesel Autothermal Reforming,” Proceedings of Fuel Cells Symposium 2006 in Korea, Vol. 13, pp. 19.